

# スーパーコンポジット研究会 第14回講演会レポート

2019年9月12日（木）

東京 御茶ノ水 連合会館 401 会議室

第14回講演会は総会を兼ねて、9月12日（木）東京・御茶ノ水 連合会館 401 会議室にて開催しました。講演、討論、交流会と充実した時間を過ごすことができました。当日のレポートをお届けします。

## プログラム

総会 最近の活動状況報告 自然をめぐりながら考える（11）	事務局長 瀬野 武 理事長 由井 浩
	講演者
講演1 表面処理不要のナノシリカ分散技術	富山県立大学 工学部 機械システム 工学科 准教授 棚橋 満 氏
講演2 ポリマーコンポジットの基礎と今後の展望	NPO 法人スーパーコンポジット研究会 理事長 由井 浩 氏
講演3 動的結合によるポリマーの強靱化と自己修復性／疲労回復性	東京大学生産技術研究所 教授 吉江 尚子 氏
交流会	

### <講演1> 表面処理不要のナノシリカ分散技術 富山県立大学 工学部 機械工学科 准教授 棚橋 満 氏

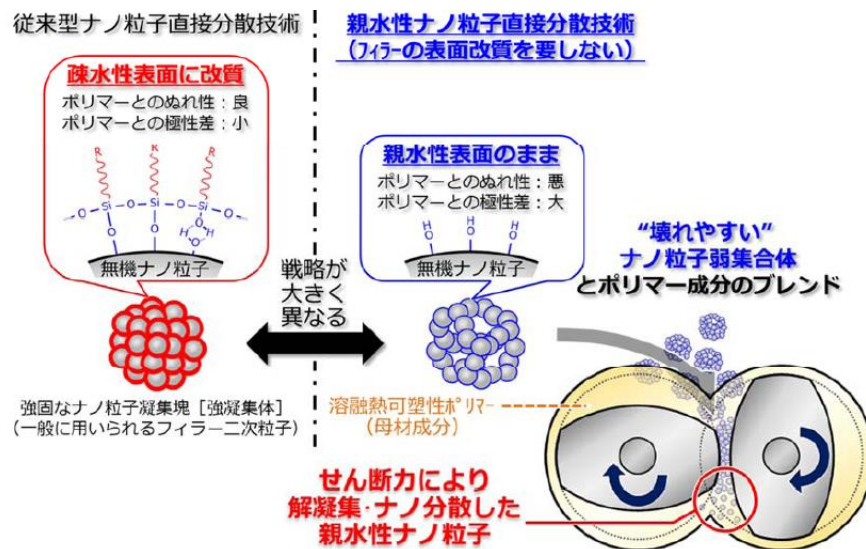
ナノコンポジットの開発においては、ナノフィラーとポリマーの分散性をいかに制御するかが重要なポイントとなる。このため、ポリマー母材中でのナノフィラーの凝集制御を目的に、フィラー表面の疎水化処理が行われている。

これに対し、棚橋先生らの研究グループでは、ナノコンポジット調製プロセスとしてのコストダウンを実現するだけでなく、無機ナノフィラー／ポリマー母材間界面制御という材料設計上の自由度を増すことにもつながる、フィラー表面の疎水化処理を用いない方法による新規の無機／ポリマー系ナノコンポジットの簡易調製ならびに特性評価に関する基礎研究を進めている。

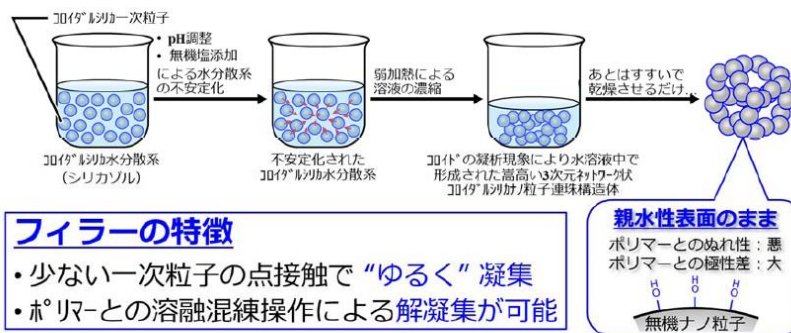
その概要として、無機ナノフィラーとして球状シリカを用いた場合のナノコンポジット調製法を解説、さらにこの調製法により得られるナノコンポジット中での親水性表面を有したまま複合化されたナノシリカの分散状態やナノコンポジットの材料特性評価の結果の一部が紹介された。

この研究の最大の特徴は、フィラーとなるナノ粒子とポリマー母材の界面の活性度を著しく低下させるという側面もあるフィラーの表面疎水化処理が不要となるので、コンポジット全体に形成されるナノフィラーとポリマー間の界面にシランカップリング層が形成されない状態のままで分散・固定化された新規のナノコンポジットが調製される。このことは、従来技術の延長線上にない機能・特性を発現する革新型ナノコンポジットを創出できる可能性を持っている。

講演では親水性シリカ/PFA系および親水性シリカ/加熱硬化型エポキシ樹脂系が紹介されたが、それだけでなくゴム材料も含む様々な熱可塑性ポリマーや架橋硬化性ポリマーを母材としたナノコンポジット系においても、球状シリカナノ粒子を親水性表面のままで分散固定化を達成することが原理的に可能である。煩雑なフィラー表面疎水化処理を用いないことによるコストダウンに繋がる実用技術としての利点だけでなく、新たなポリマー系ナノコンポジットの創製を可能とする技術であり、従来型ナノコンポジットの延長線上にないコンポジットの技術革新にもつながることが期待される。



ナノサイズの親水性シリカフィラーからのポリマー中への分散戦略



フィラーとして使用するための事前調製の際は水中で“ナノ分散”状態

↓

フィラーとしてハンドリングする際には“凝集”状態……ハンドリングでは解凝集は起こらない (ナノマスクの回避・作業環境保全が容易)

↓

コンポジット化後のポリマー中では“ナノ分散”状態

フィラーとして用いるシリカナノ粒子弱集合体の事前作製法

## <講演2> 「ポリマーコンポジットの基礎と今後の展望」

NPO 法人 スーパーコンポジット研究会 由井 浩

講演の前半ではポリマーコンポジットの基礎について解説され、後半ではポリマーコンポジットの今後の展望について演者の考えが紹介された。

### 1) ポリマーコンポジットの基礎

はじめに複合材料と複合則についての解説があり、複合材料の物性が複合則通りになることは余りなく、複合則からの下降をできるだけ防ぎ、できればさらに上昇させることが大きな課題であることが力説された。

次に界面制御、フィラー粒径・形状制御、モルフォロジー制御の3つの重要技術ポイントについて、複合材料の面白さ、楽しさを演者が実感した例を交えて説明された。

フィラー粒径・形状制御に関しては、1970年代初旬に当時は空白領域だった平均粒径  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) をフィラーメーカー技術陣に依頼して新化合物によって試作し、PP と試作  $\text{CaCO}_3$  とのコンポジットの衝撃強度を測定したところ、図1に示すようにPP単体の衝撃強度をはるかに上回る結果が得られたことが紹介された。

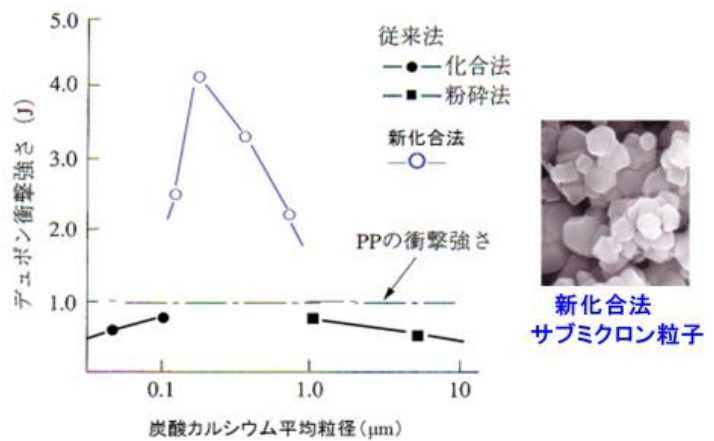


図1 炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 粒径とコンポジット衝撃強度 < PP/ $\text{CaCO}_3$  30wt%系 >

モルフォロジー制御に関しては、PP、HDPE、EPR から成るポリマーアロイに平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  の  $\text{CaCO}_3$  をフィラーとして複合化するモデル実験の結果、図2に示す  $\text{CaCO}_3$  の分散場所の異なるモルフォロジーのコンポジットを作り分け、両者でコンポジットの物性が大きく異なることを明らかにしたことが紹介された。

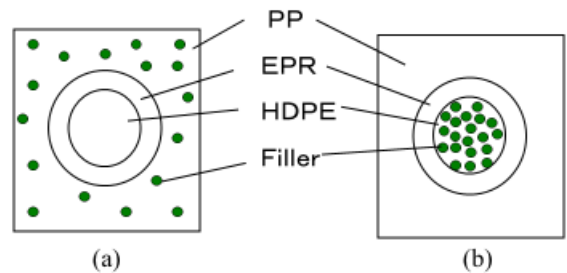


図2 PP・HDPE・EPR/ $\text{CaCO}_3$ 系コンポジットのモルフォロジー

### 2) ポリマーコンポジットの今後の展望

ポリマーコンポジットの今後の有力な方向である多機能材料、知能材料の分野に対して、自然界の材料の優れた特性に学びながら、高度の階層構造の形成、水素結合の活用、水の活用等によって展開するという演者の考えが説明された。

## <講演3> 「動的結合によるポリマーの強靭化と自己修復性/疲労回復性」

東京大学生産技術研究所教授 吉江尚子 氏

結合/解離の可逆性を持つ結合や分子間相互作用による動的結合を導入した高分子が、強靭性材料や自己修復性材料として注目を集めている。

講演では水に関わる自己修復性ポリマーと、異なる動的結合密度を持つ多相構造によるエラストマーの強靱化などについての研究結果が紹介された。

### 1) 水に関わる自己修復性ポリマー

ボロン酸エステルで架橋したポリマーとして、ドーパミンアクリルアミドとブチルアクリレートとを1:9のモル比で共重合したコポリマーをトリエチルアミン存在下ドーパミンアクリルアミドと等モルの*p*-フェニルジボロン酸(PDBA)で架橋した図1に示すネットワークポリマーP-PDBAを合成し、海水中での膨潤性と自己修復性を測定した結果、海水中での低膨潤性と自己修復性を有することが確認された。ボロン酸エステルが海水中で解離することなく架橋点として働くとともに、十分な動的結合性を発揮したため、海水中での低膨潤性と自己修復性を達成できたと考えられる。

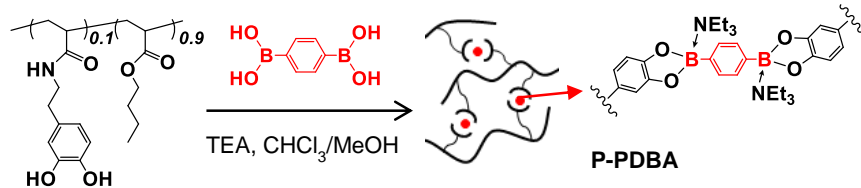


図1 ボロン酸エステルを利用した水刺激応答修復性ポリマー

### 2) 異なる架橋密度を持つ多相構造の導入によるエラストマーの強靱化

異なる架橋密度を持つ多相構造を導入したエラストマーとして合成されたウレイドピリミジノン(UPy)で修飾したノルボルネン(U)とドデカニルノルボルネン(D)からなるブロックコポリマーPU<sub>20</sub>-*b*-P(D<sub>320</sub>-*r*-U<sub>40</sub>)-*b*-PU<sub>20</sub>は優れた引張強度および疲労回復性を有することが確認された(図2参照)。

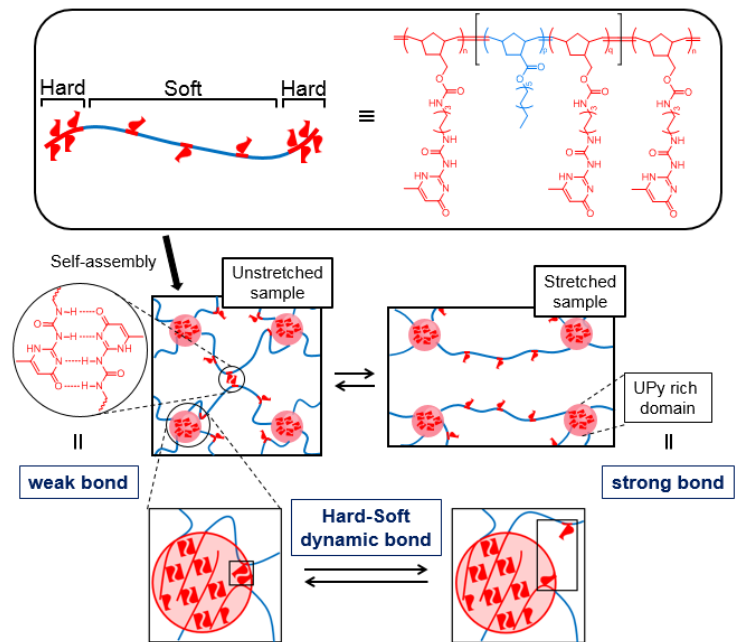


図2 動的架橋の粗密による多相構造を形成するブロック共重合体の化学構造と、この共重合体の強靱化/疲労回復メカニズム